

(5)

Int. Cl. 2:

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

**B 32 B 15/08**

B 32 B 15/16

D 06 N 7/00

D 06 N 7/04

(11)

Offenlegungsschrift 28 28 576

(21)

Aktenzeichen:

P 28 28 576.9-43

(22)

Anmeldetag:

29. 6. 78

(43)

Offenlegungstag:

4. 1. 79

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31) 30. 6. 77 Japan P 77196-77

(54)

Bezeichnung:

Geschichtete Mehrschichtbahn

(71)

Anmelder:

Teijin Ltd., Osaka (Japan)

(74)

Vertreter:

Wiegand, E., Dr.; Niemann, W., Dipl.-Ing.; Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr.; Gernhardt, C., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München u. 2000 Hamburg

(72)

Erfinder:

Yonemura, Utami, Hino, Tokio; Chiba, Kiyoshi, Niiza, Saitama; Itoh, Kunio; Mitani, Yuji; Hino; Sobajima, Shigenobu, Hachioji; Tokio (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

Patentansprüche

1. Geschichtete Mehrschichtbahn, aufgebaut aus (A) einer opaken flexiblen Bahnschicht und (B) einer flexiblen, auf der Oberfläche der Schicht (A) aufgeschichteten Schicht, die aus einer transparenten, thermische Strahlung reflektierenden Schicht (B_1), welche auf eine transparente synthetische Harzschicht (B_2) gebunden ist, aufgebaut ist.
2. Mehrschichtbahn nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (B_2) in Kontakt mit der Schicht (A) steht.
3. Mehrschichtbahn nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (B_1) aus einer transparenten dünnen Halbleiterschicht einer der Verbindungen Indiumoxid, Zinnoxid, Cadmiumoxid, Antimonoxid, Kupferjodid und Gemischen von mindestens zwei oder mehreren hiervon besteht.
4. Mehrschichtbahn nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiterdünnenschicht eine Stärke von etwa 500 bis etwa 5000 Å besitzt.
5. Mehrschichtbahn nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (B_1) aus einer Dünnschicht eines der Metalle Gold, Silber, Kupfer, Aluminium, oder Gemischen oder Legierungen von mindestens zwei hiervon und einer dünnen Schicht aus einer Substanz von hohem Refraktionsindex, einer der Verbindungen Titanoxid, Wismutoxid, Zirkonoxid, Siliciumoxid, Zinksulfid, Zinkoxid, Zinn-

oxid und Indiumoxid besteht.

6. Mehrschichtbahn nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalldünnschicht eine Stärke von etwa 50 bis etwa 600 Å und die Dünnschicht aus der Substanz von hohem Refraktionsindex eine Stärke von etwa 50 bis etwa 600 Å besitzt.
7. Mehrschichtbahn nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (A) aus einer Schicht aus Papier, einem gewebten Tuch, einem gewirkten oder gestrickten Tuch oder einem nicht gewebten Tuch besteht.
8. Mehrschichtbahn nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Innenraummaterial für Böden, Wände, Decken, Unterteilungen oder Möbel ist.
9. Verfahren zur Wärmeisolierung eines Raumes, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Oberfläche eines Bodens, einer Wand, einer Decke, einer Unterteilung oder eines Möbelstückes eine geschichtete Mehrschichtbahn, welche aus (A) einer opaken flexiblen Bahnschicht und (B) einer auf die Oberfläche der Schicht (A) aufgeschichteten flexiblen Schicht besteht, die aus einer transparenten, thermische Strahlung reflektierenden Schicht (B_1), welche auf die transparente synthetische Harzschicht (B_2) gebunden ist, aufgebaut ist, in der Weise aufgebracht wird, daß die Seite der Schicht (A) der Mehrschichtbahn in Kontakt mit der Oberfläche steht.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß in der Mehrschichtbahn die

Schicht (B_2) in Kontakt mit der Schicht (A) steht.

11. Mehrschichtbahn nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine transparente Schutzschicht (B_3) mit einer Stärke von nicht mehr als 5 Mikron auf der transparenten, thermische Strahlung reflektierenden Schicht (B_1) aufgezogen oder aufgeschichtet ist.

PATENTANWÄLTE

DR. E. WIEGAND DIPL-ING. W. NIEMANN
DR. M. KOHLER DIPL-ING. C. GERNHARDT
MÜNCHEN

HAMBURG

2828576

TELEFON: 555476
TELEGRAMME: KARPATENT

8000 MÜNCHEN 2,
MATHILDENSTRASSE 12

W. 43 215/78

29.Juni 1978

Teijin Limited, Osaka /Japan

Geschichtete Mehrschichtbahn

Die Erfindung betrifft eine geschichtete Mehrschichtbahn, die als inneres Abschlußmaterial oder Dekorationsmaterial brauchbar ist, welches auf die Oberfläche von Innenräumen, wie Böden, Wänden, Decken, Unterteilungen und Möbel zur Verhinderung der Ausbreitung von Wärme nach außen zur Erzielung eines Wärmegefühles für die Inwohner, der Abschirmung elektromagnetischer Wellen, die Störungen für Fernseh- und Radioaufnahmegeräte und dergleichen verursachen können, und zur Erzielung einer ästhetisch schönen Umwelt dienen.

Insbesondere betrifft die Erfindung eine geschichtete Mehrschichtbahn, die aus (A) einer opaken flexiblen Bahnschicht und (B) einem auf die Oberfläche der Schicht (A) aufgeschichteten flexiblen Schichtmaterial, das

809881/1117

aus (B_1) einer transparenten, thermische Strahlen reflektierenden Bahn, die auf (B_2) eine transparente synthetische Harzfilmschicht aufgebunden ist, besteht, aufgebaut ist, sowie ein Verfahren zur Wärmeisolierung eines Raumes unter Ausnutzung dieser Bahnstruktur.

Innendekorationsmaterialien, wie Tapeten, die in Form von Papier, Tuch oder aus fasrigen Materialien, wie natürlichen und/oder synthetischen Fasern aufgebauten nicht gewebten Tüchern vorliegen, werden seit langem auf Innenoberflächen, wie Wänden und Unterteilungen verwendet. Es fand sich jedoch bisher kein Vorschlag zur Erteilung einer zufriedenstellenden Wirkung der Wärmeisolierung und einer Wirkung zur positiven Reflektion von thermischer Strahlung oder von Strahlungswärme an eine derartig relativ dünne Bahnstruktur, während die Bahnstruktur ihren ästhetisch schönen Anblick und das Gefühl des Lebenskomforts, wie es für ein Innenmaterial geeignet ist, beibehält.

Eine flexible, praktisch aus einer transparenten, thermische Strahlen reflektierenden, auf einer transparenten synthetischen Harzfilmschicht gebundenen Schicht bestehende Bahn ist beispielsweise in der Patentanmeldung P 2813394.0 vorgeschlagen. Verschiedene Metalle oder Metallverbindungen zur Bildung der transparenten, thermische Strahlen reflektierenden Dünnschicht und verschiedene Verfahren zur Ausbildung einer derartigen Schicht sind gleichfalls bekannt.

Kein Versuch ist jedoch bisher bekannt, eine geschichtete Mehrschichtbahnstruktur auszubilden, die als einzigartiges und ausgezeichnetes Innenmaterial verwendet werden kann, indem eine derartige Bahn mit dem vor-

stehenden Innenmaterial kombiniert wird.

Die Aufgabe der Erfindung bestand in einer geschichteten Mehrschichtbahn, die eine zufriedenstellende Wirkung der Wärmeisolierung und eine Wirkung zur positiven Reflektion thermischer Strahlen oder Strahlungswärme, ein ästhetisch gutes Aussehen und einen Begriff des Lebenskomforts besitzt, zur Abschirmung elektromagnetischer Wellen wirksam ist und ein zufriedenstellend leichtes Gewicht, gute Anwendbarkeit und Dauerhaftigkeit und dekorative Wirkung aufweist.

Im Rahmen ausgedehnter Untersuchungen wurde nun gefunden, daß eine geschichtete Mehrschichtbahn, welche aus (A) einer opaken flexiblen Bahnschicht und (B) einer auf der Schicht (A) aufgeschichteten flexiblen Schicht besteht, welche aus (B₁) einer transparenten thermischen Strahlen reflektierenden Schicht, die auf (B₂) einer synthetischen Harzfilmschicht gebunden ist, besteht, die vorstehenden Eigenschaften besitzt und zur Anwendung als Innenmaterial geeignet ist.

Es wurde auch gefunden, daß ein Verfahren zur Wärmeisolierung eines Raumes erhalten wird, wenn die vorstehende Bahnstruktur auf die Oberfläche eines Bodens, einer Wand, einer Decke, einer Unterteilung, eines Möbels und dergleichen aufgebracht wird, wobei die Seite mit der Schicht (A) in Kontakt mit der Oberfläche beispielsweise mittels eines Klebstoffes steht. Bei diesem Verfahren zeigte sich die Wirkung einer positiven Reflektion von thermischen Strahlen oder von Strahlungswärme, ein Effekt zur Abschirmung von elektromagnetischen Wellen, ein ästhetisch schönes Aussehen und ein Begriff des Lebenskomforts. Es wurde auch gefunden, daß durch die Erfindung das Gefühl eines unzureichenden Komforts durch kalte Strahlung

im Winter und durch Wärmestrahlung im Sommer von der Wandoberfläche, Decke und dergleichen eines Raumes vermieden werden kann und dadurch markant der Lebenskomfort erhöht wird.

Eine weitere Feststellung liegt darin, daß, da die opake flexible Bahnschicht (A) mit einem dekorativen Effekt durch Farben, Figuren und Gestaltungsmuster ausgestattet werden kann und diese dekorativen Gestaltungen durch die transparente flexible Schicht (B) sichtbar sind, die Dekoration den Begriff der Festigkeit vermittelt. Ferner wurde gefunden, daß ohne besondere Auftragung einer Farbe, einer Figur oder eines Gestaltungsmusters auf die Bahnschicht (A) das gewirkte Muster, gewebte Muster, das Wasserzeichen und dergleichen der Bahnschicht (A) selbst für dekorative Zwecke ausgenutzt werden kann.

Eine Aufgabe der Erfindung besteht deshalb in einer neuen geschichteten Mehrschichtbahn, die zur Anwendung als Innenmaterial verwendet werden kann, welches die vorstehend abgehandelten einzigartigen und überlegenen Wirkungen besitzt.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in einem Verfahren zur Isolierung eines Raumes von äußerer Wärme unter Anwendung der vorstehend aufgeführten Schichtstruktur.

Die vorstehenden und weiteren Aufgaben und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

Die geschichtete Mehrschichtbahn gemäß der Erfindung besteht aus (A) einer opaken flexiblen Bahnschicht

und (B) einer auf der Oberfläche der Bahn (A) aufgeschichteten flexiblen Schicht, welche aus (B₁) einer transparenten, thermische Strahlen reflektierenden Schicht, die auf (B₂) eine transparente synthetische Harzfilmschicht gebunden ist, besteht, und sie kann beispielsweise nach den folgenden Verfahren (i) und (ii) hergestellt werden.

(i) Ein Verfahren, welches die Ausbildung der transparenten synthetischen Harzfilmschicht (B₂) auf einer Oberfläche der opaken flexiblen Bahnschicht (A) durch Pastenauftragung, Überzugsauftragung, Schmelzhaftung oder andere gewünschte Beschichtungsmaßnahmen und anschließendes Aufbinden der transparenten thermische Strahlen reflektierenden Schicht (B₁) auf der Schicht (B₂) nach irgendwelchen günstigen, nachfolgend beschriebenen Maßnahmen umfaßt.

(ii) Ein Verfahren, welches die Bindung der transparenten, thermische Strahlen reflektierenden Schicht (B₁) auf einer Oberfläche der transparenten synthetischen Harzfilmschicht (B₂) nach den nachfolgend aufgeführten günstigen Maßnahmen und anschließende Verbindung einer Oberfläche der opaken flexiblen Bahnschicht (A) mit der Schicht (B₂) oder der Schicht (B₁), vorzugsweise der ersten, durch eine Maßnahme, wie Aufkleben und dergleichen, umfaßt.

In der technischen Praxis wird zur Zeit das Verfahren (ii) bevorzugt.

Die in der geschichteten Mehrschichtbahn gemäß der Erfindung verwendete opake flexible Bahnschicht (A)

liegt in der Form beispielsweise eines Papierees, eines nicht gewebten Tuches, eines gewirkten Tuches, eines gewebten Tuches oder dergleichen vor, das aus verschiedenen natürlichen oder synthetischen fasrigen Materialien hergestellt sein kann. Es kann dekorative Gestaltungen, wie Farben, Buchstaben, Figuren und Muster mindestens auf derjenigen Oberfläche enthalten, die in Kontakt mit der Schicht (B) steht. Diese dekorativen Gestaltungen können durch irgendwelche gewünschten Maßnahmen, wie Drucken, Aufzeichnen, Färben, Aufkleben und Wärmestreckung aufgebracht werden.

Die Bahnschicht (A) kann eine gefärbte oder ungefärbte transparente Filmschicht enthalten. Somit muß die Bahn (A) opak insgesamt sein, braucht jedoch nicht opak über ihre gesamte Stärke zu sein.

Die Oberfläche der Schicht (A), die der Oberfläche gegenübersteht, worauf die Schicht (B) auszubilden ist, kann eine vorhergehend aufgetragene Klebschicht enthalten. Die Klebschicht oder Haftungsschicht kann mit einem Schutzdeckbogen bedeckt sein, welcher zur Abschälung zum Zeitpunkt der Haftung der Bahnstruktur gemäß der Erfindung auf Wände, Decken, Unterteilungen und dergleichen abgeschält werden kann.

Die transparente synthetische Harzfilmschicht (B_2) ist eine Filmschicht aus verschiedenen synthetischen Harzen, beispielsweise thermoplastischen Harzen, wie Polyäthylenterephthalat, Polyäthylennapthalat, Polycarbonat, Acrylharzen, Polystyrol, Polyäthylen, Polypropylen, Polyamiden und Fluorkohlenstoffharzen

und lösungsmittellöslichen Harzen, wie Polyvinylalkohol, Polyacrylnitril, Polyurethan, aromatische Polyamide und Polyimide. Diese synthetischen Harze können in Form eines Homopolymeren, eines Copolymeren oder eines Gemisches aus zwei oder mehreren Harzen vorliegen.

Die Stärke der Schicht (B_2) kann in gewünschter Weise gewählt werden, beträgt jedoch vorzugsweise etwa $2\mu\text{m}$ bis etwa 3 mm , stärker bevorzugt etwa $20\mu\text{m}$ bis etwa $200\mu\text{m}$. Die Schicht (B_2) kann zu einer Färbung und einer Tiefe gefärbt sein, die keinen Verlust der Transparenz verursacht oder kann einem Markierungsfinish oder einer Corona-Entladung in solchem Ausmaß ausgesetzt sein, das keinen Verlust der Transparenz verursacht.

Das geeignete Ausmaß der Transparenz der Schicht (B_2) ist so, daß sie eine Durchlässigkeit für sichtbares Licht mit einer Wellenlänge von 550 nm von mindestens etwa 60 %, vorzugsweise mindestens etwa 80 % besitzt.

In der geschichteten Mehrschichtbahn gemäß der Erfindung ist die transparente, thermische Strahlen reflektierende Schicht (B_1) eine selektiv transparente Schicht, die für sichtbares Licht transparent ist und Infrarotstrahlen (thermische Strahlen) reflektieren kann.

Zur Ausbildung einer derartigen Schicht (B_1) verwendbare Metalle oder Metallverbindungen sind bekannt und können auch im Rahmen der Erfindung eingesetzt werden. Es gibt zwei Ausführungsformen einer

derartigen Schicht (B_1). Die Ausbildungsform (1) ist eine transparente Halbleiterschicht aus einer der Verbindungen Indiumoxid, Zinnoxid, Cadmiumoxid, Antimonoxid, Kupferjodid und Gemischen von mindestens zwei derartigen Verbindungen. Die Ausführungsform (2) ist eine transparente Kompositionsschicht, die aus einer Dünnschicht eines Metalles aus der Gruppe von Gold, Silber, Kupfer, Aluminium und Gemischen hiervon oder Legierungen mindestens von zwei dieser Metalle, vorzugsweise Silber oder einer Legierung aus Silber und Kupfer, und einer Dünnschicht einer Metallverbindung mit einem hohen Brechungsindex aus der Gruppe von Titanoxid, Wismutoxid, Zirkonoxid, Siliciumoxid, Zinksulfid, Zinkoxid, Zinnoxid und Indiumoxid aufgebaut ist. Gewünschtenfalls kann die Ausbildungsform (2) auch aus einer Dreischichtstruktur bestehen, die aus einer Schicht mit hoher Brechung-Metallschicht-Schicht mit hoher Brechung besteht.

Die transparente, halbleitende Schicht der Ausbildungsform (1) hat eine Stärke von vorzugsweise etwa 500 bis etwa 5000 Å, stärker bevorzugt etwa 1000 bis 3000 Å. Falls die Stärke der Schicht weniger als 500 Å beträgt, ist der Effekt zur Abschirmung elektromagnetischer Wellen und zur Reflektion thermischer Strahlen nicht ausreichend. Falls sie andererseits größer als 5000 Å ist, ist die erhaltene Schichtstruktur wirtschaftlich nachteilig und ihre Durchlässigkeit für sichtbares Licht nimmt ab.

Die Stärke der transparenten Kompositionsschicht nach der Ausführungsform (2) liegt so, daß die Dicke der dünnen Metallschicht vorzugsweise etwa 50 bis etwa 600 Å, stärker bevorzugt etwa 100 bis

etwa 300 Å beträgt, und die Dicke der Schicht aus der Substanz mit hoher Brechung beträgt vorzugsweise etwa 50 bis etwa 600 Å, stärker bevorzugt etwa 120 bis etwa 400 Å.

Damit die transparente Kompositionsdünnenschicht gemäß der Ausführungsform (2) die Fähigkeit zur Reflexion der Infrarotstrahlen oder elektrische Leitfähigkeit besitzt, muß sie in gewissem Ausmaß eine Kontinuität besitzen und darf keine diskontinuierliche Inselstruktur haben. Stärken von mindestens etwa 50 Å sind erforderlich, damit eine diskontinuierliche Inselstruktur zu einer kontinuierlichen Struktur wird. Vom Gesichtspunkt der Transparenz beträgt die Stärke vorzugsweise nicht mehr als 600 Å.

Wenn die Stärke der dünnen Metallschicht kleiner ist, wird der Bereich der Wellenlänge des durchgelassenen Lichtes weiter. Infolgedessen beträgt die geeignete Stärke der Metallschicht bis zu 300 Å, um die Transparenz zu erhöhen. Um eine ausreichende Eigenschaft zur Reflexion von Infrarotstrahlen oder eine elektrische Leitfähigkeit zu erzielen, beträgt die Dicke der Metallschicht vorzugsweise mindestens 100 Å.

Bei der Herstellung der geschichteten Mehrschichtbahn gemäß der Erfindung kann die transparente, thermische Strahlen reflektierende Schicht (B_1) unter Anwendung bekannter Maßnahmen ausgebildet werden.

Die transparente, dünne Halbleiterschicht gemäß der Ausbildungsform (1) kann beispielsweise durch solche bekannte Maßnahmen, wie Vakuumabscheidung, Kathoden-

aufsprühung, Plasmaaufsprühung, Dampfphasenplattierung, stromfreie Plattierung, Elektroplattierung und Aufziehen entweder allein oder in Kombination ausgebildet werden.

Bei der Ausführungsform (2) kann die dünne Metallschicht beispielsweise durch Vakuumabscheidung, Kathodenaufsprühung, Plasmaaufsprühung, Dampfphasenplattierung, stromfreie Plattierung, Elektroplattierung und Aufziehen entweder allein oder in Kombination ausgebildet werden. Das Vakuumabscheidungsverfahren wird besonders für technische Arbeitsgänge bevorzugt. Bei der Ausbildungsform (2) kann die transparente Schicht aus der Substanz mit dem hohen Brechungsindex beispielsweise durch Aufsprühen, Ionenplattierung, Vakuumabscheidung oder Aufziehen ausgebildet werden.

Die transparente Dünnschicht von hohem Brechungsindex, die die Kompositionsdünnschicht der Ausbildungsform (2) darstellt, hat einen Brechungsindex von mindestens 1,6, vorzugsweise mindestens 1,8 hinsichtlich sichtbarem Licht mit einer Wellenlänge von 550 nm. Die Durchlässigkeit für das vorstehende sichtbare Licht beträgt vorzugsweise mindestens etwa 80 %, stärker bevorzugt mindestens etwa 90 %. Das Ausmaß der Transparenz der transparenten, thermische Strahlung reflektierenden Schicht (B_1) gemäß den beiden Ausführungsformen (1) und (2) ist so, daß die Durchlässigkeit für sichtbares Licht mit einer Wellenlänge von 550 nm vorzugsweise mindestens etwa 20 %, stärker bevorzugt mindestens etwa 50 %, beträgt.

Vorteilhafterweise wird bei der Herstellung der Schichtstruktur gemäß der Erfindung mit der Schicht (B_1)

gemäß der Ausbildungsform (2) die transparente Schicht mit der Substanz von hohem Brechungsindex durch Aufziehen aus einer Lösung einer organischen Metallverbindung in einem Lösungsmittel gebildet und es wird bevorzugt, eine geringe Menge an Einheiten organischer Reste in die Schicht von hohem Brechungsindex einzuverleiben. Die Anwendung von Titanoxid als Metallverbindung zur Ausbildung der Schicht von hohem Brechungsindex wird besonders bevorzugt. Die geeignete Schicht von hohem Brechungsindex ist eine nach den vorstehend aufgeführten Verfahren ausgebildete Dünnschicht eines Oxides des Titans, das sich von einer Schicht einer organischen Titanverbindung ableitet und organische Restanteile der organischen Titanverbindung enthält.

Die Schicht (B) mit einer Schicht (B_1) gemäß der Ausbildungsform (2), die diese transparente Schicht aus der Substanz von hohem Brechungsindex enthält, und deren Herstellung sind im einzelnen in der Patentanmeldung P 28 13 394.0 vorgeschlagen.

Es wird bevorzugt, die Schicht (B), wie sie in diesem älteren Vorschlag angegeben ist, anzuwenden, welche im wesentlichen aus (B_2) einer transparenten synthetischen Harzfilmschicht und (B_1) einer transparenten, thermische Strahlung reflektierenden Schicht (B_1), welche (b_1) eine Schicht in Kontakt mit der Schicht (B_2) eines Oxides des Titans, welches sich von einer Schicht einer organischen Titanverbindung ableitet, und organische Resteinheiten der organischen Titanverbindung enthält, (b_1)' eine Dünnschicht eines elektrisch leitenden Metalles in Kontakt mit der Schicht (b_1), weiterhin (b_1)" eine Dünnschicht eines Oxides

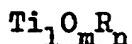
des Titans in Kontakt mit der Schicht (b_1)', und (b_1)" gegebenenfalls eine transparente Deckschicht in Kontakt mit der Schicht (b_1)" umfaßt, besteht.

Die bevorzugten Schichten (B) können nach einem Verfahren hergestellt werden, welches die folgenden Stufen (1) bis (5) umfaßt:

- (1) Eine Stufe des Überziehens der Oberfläche der Schicht (B_2) mit einer Lösung einer organischen Titanverbindung in einem Lösungsmittel.
- (2) Eine Stufe der Trocknung des erhaltenen Überzuges unter solchen Bedingungen, die eine Hydrolyse der organischen Titanverbindung im Überzug einleiten, bei denen jedoch ein Teil des organischen Anteiles der organischen Titanverbindung hinterbleibt, beispielsweise bei einer Temperatur von etwa 50 bis etwa 200°C.
- (3) Eine Stufe zur Ausbildung einer Dünnschicht (b_1)' aus einem elektrisch leitenden Metall auf der getrockneten Schicht (b_1) aus dem Oxid des Titans, welches den organischen Restanteil enthält, der in der Stufe (2) gebildet wurde.
- (4) Eine Stufe der Ausbildung einer Schicht (b_1)" aus einem Oxid des Titans auf der dünnen, leitenden Metallschicht (b_1)', die in der Stufe (3) gebildet wurde, und
- (5) eine Gegebenenfalls-Stufe zur Ausbildung der transparenten Deckschicht (b_1)" auf der Schicht (b_1)",

die in der Stufe (4) gebildet wurde.

Bevorzugte organische Titanverbindungen zur Bildung der Schicht (b_1) sind Alkyltitanate der folgenden Formel:



worin R eine Alkylgruppe, vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, und stärker bevorzugt eine Alkylgruppe mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen, und l, m und n positive Zahlen bedeuten.

Alkyltitanate der vorstehenden Formel, worin

$$\begin{aligned}m &= 4 + (l - 1) \times 3, \\n &= 4 + (l - 1) \times 2 \text{ und} \\l &= 1 - 30\end{aligned}$$

angeben, werden besonders wegen ihrer guten Überzugs-eigenschaften bevorzugt. Die Ziffer l braucht nicht aus einem Einzelwert zu bestehen, sondern kann eine Verteilung besitzen. Alkyltitanate mit einer Verteilung der l-Werte mit einem Maximalwert von 15 oder weniger werden hinsichtlich ihrer guten Hydrolysierbarkeit und der Viskosität ihrer Überzugslösung bevorzugt. Die Anwendung von Alkyltitanaten entsprechend der vorstehenden Formel, worin R eine Alkylgruppe mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen ist, wird aufgrund der Einfachheit des Filmbildungsarbeitsganges, die beispielsweise durch die Leichtigkeit des Aufziehens und die zufriedenstellenden Geschwindigkeiten der Hydrolyse gegeben sind, und die guten mechanischen Eigenschaften und die Transparenz des erhaltenen Überzuges bevorzugt. Diese Alkyltitanate können auch als Gemische

von zwei oder mehreren verwendet werden.

Die Alkyltitanate werden in einem organischen Lösungsmittel gelöst, auf die Oberfläche der Schicht (B_2) aufgezogen und in Gegenwart der Feuchtigkeit der Atmosphäre hydrolysiert. Die anschließende Kondensationsreaktion ergibt die Entfernung von Alkylhydroxid und liefert eine Vernetzungsstruktur. Durch Wahl der Überzugsbedingungen wird das Alkyltitannat in eine Form, die sich Titanoxid annähert, überführt.

Die Schicht (b_1) aus einem Oxid des Titans, welches sich von einer Schicht aus einer organischen Titanverbindung ableitet, und organische Resteinheiten der organischen Titanverbindung enthält, enthält vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% Titanoxid, damit es die erfindungsgemäß beabsichtigten Effekte zeigen kann. Um eine Stabilität während langer Zeiträume zu gewährleisten, wird es besonders bevorzugt, daß die Schicht (b_1) mindestens 75 Gew.-% Titanoxid enthält. Damit die Bahnstruktur gemäß der Erfindung den gewünschten Effekt durch die Anwesenheit der organischen Bestandteile zeigen kann, beträgt die Menge des organischen Bestandteils vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-%, stärker bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-%.

Beispiele für Alkyltitanate der vorstehenden Formel sind Tetrabutyltitannat, Tetraäthyltitannat, Tetrapropyltitannat, Tetraستearyltitannat, Tetra-2-äthylhexyltitannat und Diisopropoxytitan-bis-acetylacetat. Hiervon werden Tetrabutyltitannat und Tetrapropyltitannat bevorzugt. Diese Alkyltitanate können als solche verwendet werden und es können auch Vorkondensate hiervon, wie deren Dimere, Tetramere oder Decamere

verwendet werden.

Das allgemein zum Aufziehen des Alkyltitanats verwendete organische Lösungsmittel kann vorzugsweise das Alkyltitanat vollständig lösen, besitzt eine Affinität für die Oberfläche der Schicht (B_2) und erlaubt ein leichtes Aufziehen und eine leichte Trocknung. Es umfaßt Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Phenole, Äther, Ketone, Ester, Carbonsäuren und halogenierte Kohlenwasserstoffe. Spezifische Beispiele sind Hexan, Cyclohexan, Heptan, Octan, Methylcyclohexan, Toluol, Benzol, Xylool, Octen, Nonen, Lösungsmittelnaphtha, Methanol, Äthanol, Isopropanol, Butanol, Pentanol, Cyclohexanol, Methylcyclohexanol, Phenol, Cresol, Äthyläther, Propyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton, Cyclohexanon, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Methylacetat, Äthylacetat, Propylacetat, Butylacetat, Äthylpropionat, Methylbenzoat, Eisessig, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Trichloräthan, Chlorbenzol, Dibromäthan, Methylcellosolve, Cellosolve und Cellosolveacetat. Hiervon werden Isopropanol, Butanol, n-Hexan und Toluol besonders bevorzugt. Diese organischen Lösungsmittel können einzeln oder gewünschtenfalls als Gemische verwendet werden.

Eine Überzugslösung zur Bildung der Dünnschicht (b_1) kann leicht durch Auflösung der organischen Titanverbindung in dem organischen Lösungsmittel hergestellt werden. Gewünschtenfalls kann das Gemisch zur erleichterten Auflösung in solchem Ausmaß erhitzt werden, daß der Zweck der Erfindung, daß ein Teil der organischen Resteinheiten hinterbleibt, nicht gehemmt wird. Es können auch bestimmte Mengen der im organischen Lösungsmittel löslichen Harzbestandteile

um die Eigenschaften des Überzuges, wie Haftung, Brechungsindex, Farbe und Härte zu verbessern, in solchen Mengen zugegeben werden, die den Zweck des Hinterbleibens eines Teiles der organischen Resteinheiten nicht hemmen. Der Harzbestandteil besteht beispielsweise aus einem silikohaltigen Harz, einem Acrylharz, einem Epoxyharz oder einem Urethanharz, die im Lösungsmittel löslich sind. Die Konzentration des Harzbestandteiles in der organischen Lösungsmittellösung des Alkyltitanats kann in gewünschter Weise geändert werden. Um eine einheitliche Dünnschicht mit einer Stärke von einigen hundert Angström zu erhalten, beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt 1 bis 75 Gew.-%.

Sämtliche bekannten Maßnahmen können zum Aufziehen der Lösung der organischen Titanverbindung auf einer Substratschicht aus filmbildenden synthetischen Harzen angewandt werden. Beispiele für bekannte Überzugsmaßnahmen sind Eintauchüberziehen, Sprühüberziehen, Spinnüberziehen und Überzugsverfahren unter Anwendung allgemein üblicher Überzugsmaschinen, wie Gravierüberzugsgeräte, Meyer-Bügelüberzugsgeräte oder Umkehrwalzen-Überzugsgeräte. Die Anwendung eines Gravierüberzugsgerätes oder eines Meyer-Bügelüberzugsgerätes wird vom Gesichtspunkt der Steuerung und Einheitlichkeit der Überzugsstärke bevorzugt. Das Sprühüberzugsverfahren kann gleichfalls bevorzugt eingesetzt werden. Gleichzeitig mit dem Überziehen oder nach dem Aufziehen wird der Überzug bei einer Temperatur oberhalb Raumtemperatur, beispielsweise etwa 50 bis 200°C, während 10 Sekunden bis 10 Stunden zur Entfernung des Lösungsmittels getrocknet.

Durch Einstellung des Gehaltes an organischen Resteinheiten der organischen Titanverbindung in der Schicht (b_1) vorzugsweise auf 0,1 bis 30 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, nimmt die Haftung der Dünnschicht (b_1) an der dünnen Metallschicht (b_1') oder der Schicht (B_2) zu und es kann selektiv ein transparenter Überzug (transparenter leitender Film) erhalten werden, der eine Transparenz über einen weiten Wellenlängenbereich und überlegene Oberflächenleitfähigkeit besitzt.

Aufgrund der Anwesenheit der organischen Resteinheiten hat die Schicht (b_1) einen niedrigeren Brechungsindex als eine durch Aufsprühen oder Vakuumabscheidung erhaltene Titanoxidschicht und dieser beträgt etwa 1,6 bis 2,2 im Bereich des sichtbaren Lichtes. Außerdem enthält die Schicht (b_1) eine gewisse Menge an Metall, welches aus der dünnen Metallschicht (b_1') diffundiert ist. Aus diesem Grund hat die vorstehend abgehandelte bevorzugte Schicht (B_1) verschiedene Vorteile, unter denen besonders hervorzuheben sind:

- (a) ihre Lichtdurchlässigkeit ist einheitlich über einen weiten Bereich,
- (b) ihre Haftung an der Schicht (B_2) ist überlegen,
- (c) ihre Oberflächenleitfähigkeit ist überlegen.

Die dünne Metallschicht (b_1') und die transparente Dünnschicht von hohem Refraktionsindex (b_1) können in dieser Reihenfolge auf der Schicht (B_2) zur Bildung einer zweischichtigen transparenten, thermische Strahlung reflektierenden Schicht (B_1) gebildet werden. Oder die transparente dünne Schicht von hohem

Refraktionsindex (b_1), die transparente dünne Metallschicht (b_1') und die transparente dünne Schicht von hohem Refraktionsindex (b_1'') können in dieser Reihenfolge auf der Schicht (B_2) zur Bildung einer dreischichtigen transparenten, thermische Strahlung reflektierenden Schicht (B_1) gebildet werden. Der dreischichtige Überzug wird bevorzugt, da er eine gute Transparenz und eine gute Eignung zur Reflektion thermischer Strahlen (Infrarotstrahlung) besitzt.

Die transparente Schutzschicht (B_3), die auf der transparenten, thermische Strahlung reflektierenden Schicht (B_1) ausgebildet werden kann, ist eine organische oder anorganische Schicht, die hauptsächlich zum Zweck der Erhöhung der mechanischen Dauerhaftigkeit ausgebildet ist. Sie wird beispielsweise aus einem Acrylharz, wie Polymethylmethacrylat oder Methylmethacrylat-Copolymeren, einem sich beispielsweise von Phthalsäure und Äthylenglykol und Neopentylglykol ableitenden Copolyester oder einem silikohaltigen Harz gebildet. Die Schutzschicht kann gewünschtenfalls aus zwei oder mehreren Schichten aufgebaut sein. Ihre Stärke ist die minimale Dicke, die zur Erzielung von Dauerhaftigkeit erforderlich ist. Sie beträgt üblicherweise nicht mehr als 5 Mikron, vorzugsweise nicht mehr als 2 Mikron. Falls die Stärke der Schutzschicht 5 Mikron überschreitet, wird die Fähigkeit zur Reflektion von Infrarotstrahlung der Schicht (B_1) verringert und ihre Eigenfunktion wird nicht gezeigt.

Die vorstehend abgehandelte beschichtete Bahnstruktur gemäß der Erfindung hat ein leichtes Gewicht, Lichtabschirmmeigenschaften, akustische Isoliereigenschaften, Wasserbeständigkeit, die Fähigkeit zur Ab-

schirmung elektromagnetischer Wellen, thermische Isoliereigenschaften, antistatische Eigenschaften, Dekorationseigenschaften, die Fähigkeit zur Abschirmung von Gasen und elektrische Leitfähigkeit. Es lassen sich somit ausgedehnte Anwendungen als Tapeten und andere Unterteilungen eines Raumes und auch als Tafelheizungen angeben.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung im einzelnen. In diesen Beispielen wurde die Lichtdurchlässigkeit bei einer Wellenlänge von 550 nm und die Infrarotreflektion bei einer Wellenlänge von 10 μm gemessen. Sämtliche Teile und Prozentsätze sind auf das Gewicht bezogen.

Beispiele 1 und 2 und Vergleichsbeispiele 1 und 2

Eine dünne Titanoxidschicht mit einer Stärke von 250 Å als erste Schicht, eine dünne Silberschicht mit einer Stärke von 140 Å als zweite Schicht und eine dünne Titanoxidschicht mit einer Stärke von 300 Å als dritte Schicht wurden aufeinanderfolgend auf einen biaxial gestreckten Polyäthylenterephthalatfilm (B_2) mit einer Stärke von 75 μm und einer Lichtdurchlässigkeit von 88 % zur Bildung einer dünnen Kompositionsschicht (B_1) mit Durchsichtigkeit, elektrischer Leitfähigkeit und selektiver Eignung für die Durchlässigkeit von Licht aufgeschichtet.

Jede der Titanoxidschichten wurde durch Aufziehen einer Lösung aus drei Teilen eines Tetrameren von Tetrabutyltitannat, 65 Teilen Isopropanol und 32 Teilen n-Hexan durch ein Bügelüberzugsgerät und Erhitzen des Überzuges auf 100°C während 5 Minuten hergestellt.

Die Silberschicht wurde durch Vakuumabscheidung in einem Vakuum von 5×10^{-5} Torr gebildet. Die erste und dritte Titanoxidschicht enthielten jeweils 5,5 % Butylgruppen, bestimmt durch eine Masse-Zahl 56 bei der Massen-Fragmentographie. Der erhaltene Film hatte eine Lichtdurchlässigkeit von 83 %, einen Oberflächenwiderstand von 15 Ohm/cm^2 und eine Infrarotstrahlenreflektanz von 96 %.

Unter Anwendung dieses Films wurde eine beschichtete Mehrschichtbahn gemäß der Erfindung nach den nachfolgenden Verfahren (1) und (2) hergestellt.

(1) Eine Tapetenbahn (A) mit einer Stärke von $100 \mu\text{m}$ zur Anwendung auf einer Unterteilungswand in einem Raum wurde auf die Schichtoberfläche (B_1) der Schicht (B) mittels eines Acrylklebstoffes zur Bildung einer beschichteten Bahn, die als Schichtbahn (X) bezeichnet wird, aufgebunden.

(2) In gleicher Weise wurde eine Tapetenbahn (A) auf die entgegengesetzte Oberfläche der Bahnschicht (B) zur Bildung eines Schichtbogens aufgebunden, der als Schichtbogen (Y) bezeichnet wird.

Zum Vergleich wurde der gleiche Polyäthylenterephthalatfilm (B_2) mit einer Stärke von $75 \mu\text{m}$ auf den gleichen Tapetenbogen (A) zur Bildung eines Schichtbogens aufgebunden, der als Schichtbogen (Z) bezeichnet wird.

Zum Vergleich der Wärmeisoliereffekte der Schichtbogenstrukturen und der Tapete (A) wurden deren Gesamtkoeffizienten der Wärmeübertragung mittels eines HFM-Wärmeübertragungsmeßgerätes (Produkt der Showa Denko

Kabushiki Kaisha) gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Weiterhin wurden deren Effekte zur Abschirmung von elektromagnetischen Wellen von 13,6 MHz gemessen. Die Ergebnisse sind gleichfalls in Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I

Versuch	Bei- spiel 1	Bei- spiel 2	Vergl.- Beisp. 1	Vergl.- Beisp. 2
Bogen Bogen	Schicht- bogen X	Schicht- bogen Y	Schicht- bogen Z	Tapeten- bogen
Gesamtkoeffizient der Wärmeübertra- gung (kcal/h.m ² .deg)	3,5	2,8	4,0	8
Effekt der Abschir- mung elektromagne- tischer Wellen (dB)	30	30	0	0

Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 3

Eine Glasplatte mit einer Dicke von 2 mm und der in Beispiel 2 erhaltene Schichtbogen Y wurden parallel zueinander mit einem Spielraum von 2 cm befestigt und der Gesamtkoeffizient der Wärmeübertragung durch die Glasplatte, die 2 cm-Luftschicht und den Schichtbogen wurden bestimmt. Sie betrug 2,0 kcal/m².h.deg. Wenn der in Vergleichsbeispiel 1 erhaltene Schichtbogen Z anstelle des Schichtbogens Y verwendet wurde, betrug der Gesamtkoeffizient der Wärmeübertragung 3,3 kcal/m².h.deg.

Beispiel 4

Ein vorfabriziertes Gebäude mit einer Größe von $1,5 \times 1,5 \times 1,8$ m wurde in einen großen Raum von konstanter Temperatur gesetzt, dessen Temperatur -10°C betrug und worin die Windgeschwindigkeit 3 m/sec. betrug.

Eine Seite dieses Gebäudes war aus einem mit einer Glasplatte mit einer Dicke von 3 mm und der in Beispiel 2 erhaltenen Schichtbahn bespannten Fenster aufgebaut, deren der Glasoberfläche gegenüberstehende transparente, flexible Schicht einen Abstand dazwischen von 40 mm hatte. Die andere Seite des Gebäudes war mit einem wärmeisolierenden Material aus Glashölle mit einer Stärke von 150 mm gefüllt. Die Temperatur im Inneren des Gebäudes wurde bei 20°C unter Anwendung eines Elektroofens gehalten. Die Oberflächentemperatur des innerhalb des Gebäudes angebrachten Schichtbogens betrug 13°C . Wenn andererseits der im Vergleichsbeispiel 1 erhaltene Schichtbogen in der gleichen Weise eingesetzt wurde, betrug seine Oberflächentemperatur 9°C .

Wenn eine Person in das Gebäude mit der darin befestigten Bahn aus dem Vergleichsbeispiel 1 ging und eine Weile saß, wurde die von der Oberfläche des Bogens ausstrahlende Kälte stark gefühlt.

Ein Kugelthermometer, das der Temperatur entsprach, wie sie der Körper fühlt, wurde in einem Abstand von 10 cm von der Mitte des Bogens angebracht. Die Ablesung ergab 18°C im Fall der Bahn von Beispiel 2 und 17°C im Fall der Bahn von Vergleichsbeispiel 1.

Beispiel 5

Das gleiche vorfabrizierte Gebäude wie in Beispiel 4 wurde in den gleichen Raum von konstanter Temperatur wie in Beispiel 4 unter den gleichen Bedingungen gebracht. Eine Seite dieses Gebäudes war aus einer Glasplatte mit einer Stärke von 3 mm und dem in Beispiel 1 erhaltenen Schichtbogen aufgebaut, die voneinander einen Abstand von etwa 40 mm hatten. Die transparente flexible Schicht der Schichtbahn stand dem Innenraum des Gebäudes gegenüber. Die Temperatur im Inneren des Gebäudes wurde auf 20°C eingestellt.

Ein Strahlungssensor eines HMF-Wärmeübertragungsmeßgerätes (Produkt der Showa Denko Kabushiki Kaisha) wurde parallel zu der Schichtbahn in einem Abstand von 10 cm hiervon angebracht. Es zeigte sich, daß eine Strahlungswärme von $4 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{h}$ von dem Sensor zur Schichtbahn strömte.

Wenn andererseits die im Vergleichsbeispiel 1 erhaltene Schichtbahn in der gleichen Weise eingesetzt wurde, strömte Strahlungswärme von $66 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{h}$ von dem Sensor zu der Schichtbahn.

Dieses Versuchsergebnis belegt, daß bei Anwendung der Schichtbahn gemäß der Erfindung die Wärme, die durch Strahlung von der Körperoberfläche einer an der Seite des Fensters sitzenden Person verloren geht, auf weniger als ein Zehntel abnimmt. Es zeigte sich, dass die Schichtbahnstruktur gemäß der Erfindung sehr wirksam zur Verhinderung einer Abkühlung ist, welche über den Rücken oder die Wirbelsäule laufen kann, wenn man an der Seite des Fensters sitzt.